



® **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

① **Offenlegungsschrift**
DE 199 26 165 A 1

® Int. Cl. 7:
C 07 C 17/093
C 07 C 17/16
C 07 C 19/00
C 07 C 17/38

② Aktenzeichen: 199 26 165.2
③ Anmeldetag: 9. 6. 1999
④ Offenlegungstag: 28. 12. 2000

DE 199 26 165 A 1

⑦ **Anmelder:**
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

⑧ **Erfinder:**
Kaufhold, Manfred, Dr., 45776 Mari, DE

⑨ **Entgegenhaltungen:**
DE-PS 6 59 927
DE 39 17 190 A1
US 36 44 546
US 30 67 267

Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie,
4. Aufl., Bd. V/3, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart,
1962, S. 838-840;
Weygand/Hilgetag: Organisch-chemische
Experimenten-
technik, Johann Ambrosius Barth Leipzig, 1970,
S. 241-244;

Die folgenden Angaben sind aus dem vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ④ **Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dichlorpropan**
⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dichlorpropan durch Umsetzung von Blei(3-hydroxypropyl)ether mit Chlorwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart von tertiären basischen Stickstoffverbindungen oder anderen tertiären aliphatischen Basen als Katalysatoren, Abdampfen des 1,3-Dichlorpropan und des Reaktionwassers und Aufarbeitung der beiden Phasen.

DE 199 26 165 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dichlorpropan durch Umsetzung von Bis(3-hydroxypropyl)äther mit Chlorwasserstoff, bevorzugt in Gegenwart von tertiären basischen Stickstoffverbindungen oder anderen tertiären aliphatischen Basen als Katalysatoren, Abdestillation des 1,3-Dichlorpropan und des Reaktionswassers und Aufarbeitung der beiden Phasen.

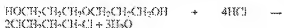
1,3-Dichlorpropan ist ein wichtiges Zwischenprodukt zur Herstellung von Pharmen und Agrochemikalien und dient auch als wenig giftiges Lösungsmittel. Synthesen von 1,3-Dichlorpropan sind seit langem aus der Literatur bekannt. Die meisten gehen vom Propandiol-1,3 aus und setzen dieses mit Thionylchlorid oder Phosphorpenitachlorid um (siehe Clark Streight, Trans. roy. Soc. Canada (7) 23, 3 (1929) 77).

Nachteilig bei diesen Verfahren ist der relativ hohe Preis für den Einsatzstoff Propandiol-1,3. Es besteht aber ein großes Interesse an einem Verfahren, das mit einem, wohlfeilen Einsatzstoff wirtschaftlich arbeitet und das technisch so einfach wie die üblichen Verfahren zur Herstellung von Chlorverbindungen aus den entsprechenden Hydroxyverbindungen zu realisieren ist.

Aufgabe der Erfindung war es daher, einen geeigneten Einsatzstoff für die Synthese von 1,3-Dichlorpropan zu finden, der wohlfeil ist und in ausreichender Menge zur Verfügung steht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Bis(3-hydroxypropyl)äther als Ausgangsmaterial verwendet wird. Dieses Etherdiol fällt bei der Produktion von Propandiol-1,3 als Nebenprodukt an und kann nach BP-A-6 577 972 nur durch einen speziellen aufwändigen Verfahrensschritt gespalten werden.

Überraschenderweise wurde nun jedoch gefunden, daß unter Bedingungen, bei denen die Hydroxygruppen des Etherdiols gegen Chloranionen ausgetauscht werden, auch die Ethergruppe gespalten wird und daß aus 1 Mol Etherdiol und 4 Mol Chlorwasserstoff 2 Mol 1,3-Dichlorpropan und 3 Mol Wasser entstehen nach der Gleichung



Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dichlorpropan, dadurch gekennzeichnet, daß man Bis(3-hydroxypropyl)äther bevorzugt in Gegenwart von tertiären basischen Stickstoffverbindungen oder anderen tertiären aliphatischen Basen mit Chlorwasserstoff umsetzt, das entstehende 1,3-Dichlorpropan und Reaktionswasser abdestilliert und beide Phasen zusammen aufbereitet.

Als Zwischenprodukt tritt 3-Chlorpropanol auf. Der Bis(3-chlorpropyl)äther entsteht in geringer Menge in Abhängigkeit von den Destillationsbedingungen bei der Umsetzung. Er kann in die Reaktion zurückgeführt werden. Die leichte Spaltbarkeit des Äthers mit Chlorwasserstoff steht im Gegensatz zu Literaturangaben: so wird im "Handb. Weyl" (Band Halogenverbindungen, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1962, Seiten 839 und 840) angegeben, daß sich cyclische Ether wie z. B. Tetrahydrofuran und Äthylether relativ leicht spalten lassen, daß sich (aber) die gesättigten aliphatischen Ether nur unter extremen Bedingungen mit Chlorwasserstoff in die Chloride verwandelt lassen. Weiterhin heißt es in der Monographie "Organisch-Chemische Experimentierkunst" von Weygand/Hilgert (Johann Ambrosius Barth Verlag Leipzig, 1970) auf Seite 241 zur Etherspaltung mit Halogenwasserstoffen: "Von den Halogenwasserstoffen ist HCl besonders wirksam. HBr weniger, HI am wenigsten".

Danach war also anzunehmen, daß das Etherdiol mit Chlorwasserstoff kaum gespalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren benötigt üblicherweise keine Lösungsmittel. Wenn es aus irgendwelchen Gründen jedoch vorteilhaft sein sollte, kann man als Lösungsmittel z. B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen und aliphatische Ether einsetzen.

Als Katalysatoren wirkende tertiäre basische Stickstoffverbindungen werden vorteilhaft in einer solchen Menge eingesetzt, daß sie die Funktion eines Lösungsmittels übernehmen.

Geeignete tertiäre basische Stickstoffverbindungen sind Pyridin und Alkylpyridine wie Methyl-, Dimethyl- und Äthylpyridin sowie technische Gemische von diesen Verbindungen (sog. Pyridinbasen), ferner Chinolin und Derivate des Chinolins, N,N-Dialkylaniline wie N,N-Diäthylanilin und tertiäre Aniline wie Triäthylamine. Bevorzugt werden die sogenannten Pyridinbasen eingesetzt. Diese liegen bei und nach der Reaktion als Hydrochloride vor und sind in dieser Form leicht abtrenn- und mehrmals hintereinander einsetzbar.

Bei kontinuierlicher Fahrweise werden Etherdiol und Chlorwasserstoff gleichzeitig in den Reaktor zu den als Hydrochloride vorliegenden Pyridinbasen gegeben und 1,3-Dichlorpropan und Wasser abdestilliert.

In Gegenwart von tertiären basischen Stickstoffverbindungen kann wie folgt vorgegangen werden.

Ein Pyridinbasengemisch wird vorgelegt und Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wird das Etherdiol zugegeben und unter Umrühren von Chlorwasserstoff von ca. 20°C auf ca. 120°C erwärmt. Das Verhältnis Pyridinbase zu Etherdiol beträgt 0,1 Mol zu 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Mol zu 2 Mol. Die Menge an Chlorwasserstoff richtet sich nach dessen Aufnahmegeschwindigkeit. Er wird so schnell eingeleitet, daß sich immer ein kleiner Überschuß im Reaktor befindet. Damit die Reaktion schnell genug weitergeht, wird im Laufe der Zeit die Temperatur bis auf ca. 190°C, bevorzugt bis auf 160°C, erhöht. Während der Reaktion destilliert ständig ein Gemisch aus 1,3-Dichlorpropan und Wasser ab. Dieses Gemisch wird in an sich bekannter Weise aufgearbeitet und das Dichlorpropan durch Destillation gereinigt.

Die nur zum Teil eingesetzten Produkte 3-Chlorpropanol und Bis(3-chlorpropyl)äther können in die Reaktion zurückgeführt werden.

Das folgende Beispiel soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, nicht jedoch auf die speziell genannten Umstände einschränken.

Beispiel

Es wurde eine Reaktionsapparatur aus Glas, die aus einem Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter, Gasableitungsrohr und einer aufgesetzten Destillationsbrücke mit Vorlage bestand, verwendet.

In dem Kolben wurden 93,1 g Pyridinbase (technisches Gemisch aus Pyridin, Methylpyridin und Äthylpyridin) und 18,6 g Wasser vorgelegt.

In dieses Gemisch wurde gasförmiger Chlorwasserstoff bis zur Sättigung unter Kühlung bei Raumtemperatur eingeleitet. Durch den Wassereinsatz blieb die Lösung flüssig. Dann wurden 268,4 g (2 Mol) Bis(3-hydroxypropyl)äther bei Raumtemperatur zugegeben und weiter Chlorwasserstoff eingeleitet. Danach wurde unter weiterer Erhitzung von Chlorwasserstoff in 0,5 Stunden bis auf 120°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde der Chlorwasserstoff schnell aufgenommen und es begann das Abdestillieren von Reaktionsprodukten und Wasser. Nach ca. 4 Stunden ließ die

Chlorwasserstoffaufnahme etwas nach. Die Temperatur wurde innerhalb von 4 Stunden auf 160°C erhöht. Nach insgesamt 19 Stunden war die Reaktion beendet.

Zu dem Destillat wurden 114 g Cyclohexan gegeben und damit Wasser ausgekrist. Danach wurde der Rückstand destillativ aufgearbeitet. Als Hauptprodukt wurde 1,3-Dichlorpropan erhalten. Das Hauptprodukt bestand aus 3-Chlorpropenol-1 und Bis(3-chlorpropyl)ether. Beide Produkte wurden in die Reaktion zurückgegeben und lieferten wie das 15-Salzdiol (im nächsten Ansatz) weiteres 1,3-Dichlorpropan. Bei der Ausbeuteberechnung, die sich auf den Umsatz bezieht, werden deshalb diese Mengen berücksichtigt.

Im Hauptlauf wurden 280,3 g 1,3-Dichlorpropan mit einer Reinheit von 99,1% erhalten. Die Ausbeute bezogen auf den Einsatz betrug 61,4%. Bei der Destillation fielen 24,0 g 3-Chlorpropenol-1 (100%ig gerechnet) und 65,3 g Bis(3-chlorpropyl)äther (100%ig gerechnet) an, die bei der Ausbeuteberechnung wegen ihres Wiedereinsatzes wie nicht umgesetztes Einsatzprodukt gewertet wurden. Hieraus läßt sich die Ausbeute an 1,3-Dichlorpropan bezogen auf (vollständigen) Umsatz zu ca. 85% errechnen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dichlorpropan, dadurch gekennzeichnet, daß man Bis(3-hydroxypropyl)ether mit Chlorwasserstoff umsetzt, das entstehende 1,3-Dichlorpropan und Reaktionswasser abdestilliert und beide Phasen zusammen aufarbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von Aminhydrochloriden durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pyridin, Chinolin oder Pyridinbasen zugesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 20°C und 190°C stattfindet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Umsetzung laufend ein Gemisch aus Reaktionsprodukten und Wasser abdestilliert, aus diesem gesamten Destillat Wasser ausgekristet und dann das trockene Produktgemisch destillativ aufgearbeitet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nur zum Teil umgesetzten Produkte 3-Chlorpropenol und Bis(3-chlorpropyl)ether in die Reaktion zurückgeführt werden.

- Leerseite -